

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

WALSDORFF et al.

Serial No. Not Assigned

Filed:

)  
) Applications  
)  
)  
)  
)  
)

For: CATALYSTS FOR HETEROGENEOUSLY CATALYZED REACTIONS

JC971 U.S. PTO  
09/847298  
05/03/01

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 100 24 928.0

Filed : May 19, 2000

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF



Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967

1101 Connecticut Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-0100



#2

JC971 U.S. PTO

09/847298



05/03/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

<b>Aktenzeichen:</b>	100 24 928.0
<b>Anmeldetag:</b>	19. Mai 2000
<b>Anmelder/Inhaber:</b>	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE
<b>Bezeichnung:</b>	Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen
<b>IPC:</b>	B 01 J, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. März 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

Sieck

## Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen mit Aktivkomponenten und einem Katalysatorträger, der röntgendiffraktographisch detektierbare Mengen  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

10

Aus der EP-A-375 202 und der US-A-5 011 808 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung bekannt, die Kupfer, Kalium und Magnesium auf einem Träger aus  $\varepsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten.

15 Aus der EP-A-931 587 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung bekannt, die auf einem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger eine erste Schicht von Magnesium und eine zweite Schicht von Kupfer und wahlweise Lithium enthalten.

20 Aus der EP-A-255 156 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung auf einem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger bekannt, die Kupfer, Magnesium und Natrium oder Lithium enthalten.

Aus der US-A-5 527 754 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung  
25 bekannt, die Kupfer, Magnesium und Cäsium bzw. eine Mischung von Cäsium und Kalium auf einem Aluminiumoxid enthalten. Als gut geeignet wird  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  genannt.

Diese Katalysatoren lassen jedoch noch zu wünschen übrig.

30

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Trägerkatalysatoren für die Oxichlorierung mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

35 Demgemäß wurden neue und verbesserte Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß der Katalysator Aktivkomponenten und einen Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

40

$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist kommerziell oder durch Calcinierung von Pseudoböhmit bei Temperaturen um ca. 1000°C erhältlich.

Die Katalysatorträger haben in der Regel eine BET-Oberfläche von  
45 80 bis 250  $\text{g/m}^2$ , bevorzugt von 100 bis 200  $\text{g/m}^2$ , besonders bevorzugt von 120 bis 180  $\text{g/m}^2$  und ein Porenvolumen von 0,2 bis

## 2

1 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt von 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g, besonders bevorzugt von 0,4 bis 0,7 cm<sup>3</sup>/g.

5  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> läßt sich anhand seines Röntgenbeugungsdiagramms zuordnen. In "Aluminium Compounds, G. Mac Zura, K. P. Goodboy und J. J. Koenig, Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology Volume 2, Third Edition (1978), Seiten 218 bis 244 ist eine Übersicht mit weiterführenden Referenzen zur Herstellung und Charakterisierung von  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu finden.  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist kommerziell erhältlich.

10

Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten in der Regel 10 bis 100 Gew.-%  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bevorzugt 30 bis 100 Gew.-%  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere 60 bis 100 Gew.-%  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Her-

15 stellungsbedingt können noch Restbestandteile von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten zusätzlich zum Katalysatorträger Aktivkomponenten. Als Aktivkomponenten eignen

20 sich 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% Kupfer, 0,1 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-% eines Alkalimetalls, wie Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, vorzugsweise Kalium, 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1  
25 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% eines Erdalkalimetalls, wie Calcium, Magnesium, Barium und Strontium, vorzugsweise Magnesium, eines Seltenen Erdmetalles, wie Cer oder Lanthan, oder deren Gemische.

30 Lösliche Salze sind solche, die sich in Wasser, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanol wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, einem Keton wie Aceton oder einem Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, bevorzugt in Wasser lösen.

35 Als lösliche Salze eignen sich beispielsweise Chloride, Nitrate, Carbonate und Acetate, bevorzugt Chloride, Nitrate und Acetate, besonders bevorzugt Chloride.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch Verunreinigungen  
40 aus dem Einsatzstoff des  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dem Pseudoböhmit wie beispielsweise Eisen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden vorteilhaft durch Tränkung des Katalysatorträgers Trocknen bei 80 bis 250°C, be-  
45 vorzugt 90 bis 200°C, besonders bevorzugt 100 bis 150°C erhalten. Die Tränkung kann einstufig oder in mehreren Schritten durchgeführt werden. Die Tränkung kann vorzugsweise einstufig

## 3

und "trocken" durchgeführt werden. "Trocken" bedeutet, daß Konzentration und Menge der Tränklösung so auf die Wasseraufnahme des verwendeten Trägers abgestimmt wird, daß die Tränklösung nahezu vollständig vom Trägermaterial aufgenommen wird und das ganze Trägermaterial gleichmäßig getränkt wird. Gegebenenfalls können auch Säuren wie anorganische Säuren, beispielsweise Salzsäure und Salpetersäure oder organische Säuren wie Carbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, bevorzugt Salzsäure oder Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid zur Tränklösung hinzugefügt werden, um beispielsweise eine klare Tränklösung zu erhalten und die Tränkung zu vereinfachen. Für den Einsatz als Fließbettkatalysatoren wird vorzugsweise ein pulverförmiger Träger getränkt, für den Einsatz als Festbettkatalysator werden vorzugsweise geformte und gegebenenfalls zuvor kalzinierter Formkörper des Trägermaterials eingesetzt.

Die Katalysatoren können in Pulverform für den Einsatz in Fließbettverfahren oder als Formkörper für den Einsatz in Festbettverfahren verwendet werden. Beim Einsatz in Festbettverfahren werden vorzugsweise Träger mit einer druckverlustarmen Geometrie und mit einer hohen geometrischen Oberfläche verwendet, wie beispielsweise Ringe oder Hohlzylinder mit einer oder mehrerer Bohrungen. Um eine bessere mechanische Stabilität oder Porenstruktur solcher Formkörper zu erreichen, kann  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder auch eine Verbindung eingesetzt werden, die sich nach der Formgebung des Trägerkörpers durch Kalzinieren in  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  umwandeln läßt, beispielsweise Pseudoböhmit.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich gegenüber in herkömmlicher Weise unter Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellten Katalysatoren mit gleichem prozentualem Gehalt an Aktivmasse durch eine deutlich bessere Selektivität bei vergleichbarer Aktivität aus.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich für heterogen katalysierte Reaktionen wie exotherme Gasphasenreaktionen, beispielsweise Oxidationsreaktionen, besonders zur Oxichlorierung, insbesondere zur Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan (Ethyldichlorid) und Oxidationsreaktionen.

Die Oxichlorierung, insbesondere diejenige von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan (Ethyldichlorid) läßt sich bei Temperaturen von 150 bis 400°C, bevorzugt von 170 bis 350°C, besonders bevorzugt von 200 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 10 bar, bevorzugt von 1 bis 6 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 4 bar durchführen.

## Beispiele

Die Katalysatoren wurden in Pulverform in einem Laborfließbet-  
treaktor getestet. Beispiel- und Vergleichskatalysatoren wurden  
5 unter den gleichen Bedingungen in derselben Testapparatur gete-  
stet. Der Laborreaktor hatte einen Durchmesser von 2,5 cm und  
wurde durch ein Ölumwälzbad in der Reaktordoppelwand temperiert.  
Die Temperatur des Wirbelbetts wurde über ein in einer Thermo-  
hülse steckendes Thermoelement in der Wirbelschicht gemessen und  
10 geregelt. Jeweils 90 g der Katalysatoren wurden mit einem stö-  
chiometrischen Feed von einem Mol Chlorwasserstoff, einem halben  
Mol Ethylen und einem viertel Mol Sauerstoff in Form von Luft  
belastet und bei einem Druck von 1,2 bara und Temperaturen von  
225°C, 245°C und 265°C getestet. Unter diesen Bedingungen wurde  
15 wegen der relativ kurzen Verweilzeit (ca. 7 s) kein Vollumsatz  
erreicht.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden durch Tränkung von  
Puralox® SCCa 5/150 (einem  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Fa. Condea) mit einer  
20 klaren Lösung der Promotoren in Wasser erhalten. Die Vergleich-  
skatalysatoren wurde auf dem Träger Puralox® SCCa 5/200 (einem  
 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Fa. Condea) hergestellt. Es wurden verschiedene er-  
findungsgemäße Katalysatoren und Vergleichskatalysatoren jeweils  
mit gleicher Promotorenzusammensetzung hergestellt und getestet.

## Beispiel 1

34,93 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 15,84 g MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und 1,80 g KCl wurden in  
156 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Mischen auf 200 g  
30 Puralox® SCCa 5/150 getränkt. Der getränkte Träger wurde 1 h bei  
Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend für 16 h unter  
einem Stickstoffstrom bei 110°C getrocknet.

Tab. 1 Testergebnisse des Katalysators aus Beispiel 1

35

Temperatur	Umsatz Ethylen	Selektivität Ethyldich- lorid	Selektivität CO + CO <sub>2</sub>	Selektivität Chlorkohlen- wasserstoffe*	Ausbeute Ethylen- dichlorid
225°C	61,1%	99,6%	0,14%	0,17%	60,9%
245°C	77,3%	99,0%	0,58%	0,35%	76,6%
265°C	82,9%	96,8%	2,34%	0,82%	80,3%

40

\* Summe von Ethylchlorid, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlore-  
than, 1,1-Dichlorethan, Dichlorethen (Isomere), Chloral, Vinylchlo-  
rid, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform

45

## Vergleichsbeispiel 1

## 5

34,93 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 15,84 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1,80 g KCl wurden in 160 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Mischen auf 200 g Puralox® SCCa 5/200 getränkt. Der getränkte Träger wurde 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend für 16 h unter einem Stickstoffstrom bei 110°C getrocknet.

Tab. 2 Testergebnisse des Katalysators aus Vergleichbeispiel 1

Temperatur	Umsatz Ethylen	Selektivität Ethylendichlorid	Selektivität CO + CO <sub>2</sub>	Selektivität Chlorkohlenwasserstoffe*	Ausbeute Ethylendichlorid
225°C	65,9%	99,4%	0,39%	0,2%	65,5%
245°C	78,5%	98,3%	1,18%	0,44%	77,2%
265°C	83,5%	95,2%	3,72%	1,05%	79,6%

\* Summe von Ethylchlorid, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethan, Dichlorethen (Isomere), Chloral, Vinylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform

## Patentansprüche

1. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Aktivkomponenten und einen Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.
2. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger 10 bis 100 Gew.-%  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.
3. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivkomponenten 1 bis 15 Gew.-% Kupfer, 0,1 bis 6 Gew.-% Alkalimetalle, 0 bis 5 Gew.-% Erdalkalimetalle, Seltene Erdmetalle oder deren Gemische einsetzt.
4. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach Anspruch 1, hergestellt durch Tränkung eines geformten  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Trägers mit einer BET-Oberfläche von 80 bis 250  $\text{g/m}^2$  mit Salzen von Kupfer, Alkalimetallen und gegebenenfalls Erdalkalimetallen, Seltenen Erdmetallen oder deren Gemischen.
5. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Träger mit Salzen von Kupfer, Alkalimetallen und gegebenenfalls Erdalkalimetallen, Seltenen Erdmetallen oder deren Gemischen getrennt voneinander oder gemeinsam, gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren oder Oxidationsmitteln tränkt.
6. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salze Chloride einsetzt.
7. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für exotherme Gasphasenreaktionen.
8. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für Oxichlorierungsreaktionen.



## 2

9. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für die Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan.

5 10. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan, dadurch gekennzeichnet, daß man Ethylen mit Chlorwasserstoff und Luft oder Sauerstoff in Gegenwart einer Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck von 1 bis 10 bar einsetzt.

10

11. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für partielle Oxidationsreaktionen.

15

20

25

30

35

40

45

## Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen

## Zusammenfassung

5

Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen, indem der Katalysator Aktivkomponenten und einen Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, insbesondere zur Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan.

10

15

20

25

30

35

40

45